

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10158431 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 06 . 98**

(51) Int. Cl. **C08K 7/00**
C08K 5/00
C08L 67/00
C08L 77/00
C08L101/00

(21) Application number: **08319089**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(22) Date of filing: **29 . 11 . 96**

(72) Inventor: **KOJIMA KAZUE**
TAMURA TSUNEO
NANJO SADAMI
FUJIMOTO KOJI
YOSHIDA IZUMI

(54) **REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. which contains a layered silicate homogeneously dispersed therein at a molecular level without causing flocculation at all by using a suspension comprising a dispersion medium and a layered silicate homogeneously dispersed therein with a dispersing and a monomer for forming a thermoplastic resin and by conducting the polymn. of the monomer simultaneously with the removal of the dispersant.

SOLUTION: 'To homogeneously disperse at a molecular

level' means that the layered silicate is dispersed in a thermoplastic resin matrix with distances between layers of, on average, at least 20 μ m. A swellable fluoromica mineral is the most favorable as the layered silicate in terms of whiteness. 0.01-100 pts.wt. layered silicate is compounded based on 100 pts.wt. thermoplastic resin formed from the monomer. An example of the dispersant is a tripolyphosphate. Examples of the dispersion medium are water and methanol. 0.1-20 pts.wt. dispersion medium is used based on 100 pts.wt. layered silicate, and 0.001-10 pts.wt. dispersant, based on 100 pts.wt. dispersion medium.

COPYRIGHT: (C)1998.JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158431

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 8 K 7/00

5/00

C 0 8 L 67/00

77/00

101/00

F 1

C 0 8 K 7/00

5/00

C 0 8 L 67/00

77/00

101/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-319089

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月29日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地

(72) 発明者 小島 和重

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 田村 恒雄

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 南城 定美

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散され、かつ層状珪酸塩の凝集構造が全く存在することがない強化熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 分散剤により層状珪酸塩が分散媒中に均一に分散された懸濁液と熱可塑性樹脂を形成するモノマーを用い、分散媒の除去と同時にモノマーの重合を行って作りうる層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散された強化熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤により層状珪酸塩が分散媒中に均一に分散された懸濁液と熱可塑性樹脂を形成するモノマーとを用い、分散媒の除去と同時にモノマーの重合を行って作りうる層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散された強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 分散剤が、トリポリリン酸塩、フミン酸塩、リグニンスルホン酸塩、タンニン酸塩、アクリル酸塩及びポリアクリル酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種のものである請求項1に記載の強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂 100重量部を形成するモノマー量に対して、層状珪酸塩0.01～100重量部を配合してなる請求項1又は2に記載の強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂 100重量部を形成するモノマー量に対して、層状珪酸塩0.01～100重量部と、25℃の水中のpKaが0～5又は負の酸 0.001～10重量部をさらに配合してなる請求項1～3のいずれかに記載の強化熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散され、かつ層状珪酸塩の凝集構造が全く存在することがない強化熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドやポリエステル等の熱可塑性樹脂を、ガラス繊維や炭素繊維等の繊維質や炭酸カルシウム等の無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材は熱可塑性樹脂との親和性に乏しく、強化熱可塑性樹脂の機械的強度や耐熱性は改良されるものの、靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題があった。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題もあった。

【0003】このような強化熱可塑性樹脂組成物の欠点を改良する試みとして、例えば、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物からなる樹脂組成物が提案されている（特開昭62-74957号公報、特開昭63-230766号公報、特開平2-102261号公報、同3-7729号公報）。

【0004】これらの樹脂組成物は、ポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって、粘土鉱物が分子レベルで均一分散された複合体としようとするものであり、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノカルボン酸等の膨潤

化剤と接触させることによって、モンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。さらに、モンモリロナイトをポリアミドマトリックス中に均一分散させるには、ポリアミド鎖をモンモリロナイトのすべての層間に侵入するようにすることが必要であるが、これは前記した複合体においては難しく、通常はモンモリロナイトの凝集構造が部分的に存在するものであった。

【0005】このような問題点を解決する試みとして、本発明者らは、先にポリアミドを形成するモノマーに特定の膨潤性フッ素雲母系鉱物を添加して重合することで、機械的強度や耐熱性等に優れたポリアミド複合体が得られることを見出した（特開平6-248176号公報）が、この複合体においても、膨潤性フッ素雲母系鉱物の凝集構造が部分的に存在するものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散され、かつ層状珪酸塩の凝集構造が全く存在することがない強化熱可塑性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は次の通りである。分散剤により層状珪酸塩が分散媒中に均一に分散された懸濁液と熱可塑性樹脂を形成するモノマーとを用い、分散媒の除去と同時にモノマーの重合を行って作りうる層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散された強化熱可塑性樹脂組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明における強化熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂に層状珪酸塩が分子レベルで均一分散されたものである。分子レベルで均一分散するとは、層状珪酸塩が熱可塑性樹脂マトリックス中に分散する際、それぞれが平均20Å以上の層間距離を保っている状態をいう。ここで、層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離をいい、均一分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚がもしくは平均的な重なりが5層以下の多層物が平行に又はランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散している状態をいう。具体的には、強化熱可塑性樹脂のベレットについて広角X線回折測定を行い、層状珪酸塩の厚み方向に起因するピークが消失されていることから確認できる。

【0010】本発明においては、まず初めに、層状珪酸塩が分散媒中に均一分散された懸濁液とすることが必要で、そのためには、分散剤を用いて層状珪酸塩を分散媒中に均一分散させることが必要である。

【0011】本発明における層状珪酸塩は、珪酸塩を主

成分とする負に帯電した層とその層間に介在する陽電荷（イオン）とからなる構造を有するものである。

【0012】かかる層状珪酸塩の好ましい例としては、ス멕タイト族（例えば、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト）、パーミキュライト族（例えば、パーミキュライト）、雲母族（例えば、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト）、脆雲母族（例えば、マーガライト、クリントナイト、アナンドイト）、緑泥石族（例えば、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト）等がある。

【0013】これらの層状珪酸塩は、天然に産するものであっても、人工的に合成あるいは変性されたものであってもよく、またオニウム塩等の有機化合物で処理したものであってもよい。

【0014】上記の層状珪酸塩の中で、膨潤性フッ素雲母系鉱物は白色度の点で最も好ましく、これは次式で示されるもので、容易に合成できるものである。

$\alpha(MF) \cdot \beta(aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2$
 （式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a 及び b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b=1$ である。）

【0015】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400～1500℃の温度範囲で完全に溶融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる溶融法がある。

【0016】また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある（特開平2-149415号公報）。この方法では、タルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる。

【0017】この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10～35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下するので好ましくない。

【0018】上記の膨潤性フッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリ又はフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

【0019】さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0020】本発明における分散剤としては、例えばトリポリリン酸塩、メタリン酸塩、オルトリン酸塩、フミン酸塩、リグニンスルホン酸塩、タンニン酸塩、珪酸塩、アクリル酸塩、ポリアクリル酸塩、スルホスチレン無水マレイン酸共重合体、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物や塩等が挙げられ、これらの中では、トリポリリン酸塩、フミン酸塩、リグニンスルホン酸塩、タンニン酸塩、アクリル酸塩、ポリアクリル酸塩が特に好ましく、これらは1種又は2種以上用いることができる。

【0021】また分散媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸、ギ酸、ヒリジン、アニリン、フェノール、アセトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルセロソルフ、塩化メチレン、クロロホルム、n-ヘキサン等が挙げられ、これらは1種又は2種以上用いることができる。

【0022】分散剤を用いて層状珪酸塩が分散媒中に均一に分散された懸濁液を作るには、分散剤の配合量は、層状珪酸塩100重量部に対して0.1～20重量部とすることが好ましい。この配合量が0.1重量部未満では、層状珪酸塩が均一に分散した分散液を得ることが困難であり、一方、この配合量が20重量部を超えると、強化熱可塑性樹脂組成物の剛性を低下させるので好ましくない。また、分散剤は、分散媒100重量部に対して0.001～10重量部の割合で添加するのが好ましい。

【0023】次に、本発明においては、上記の懸濁液と熱可塑性樹脂を形成するモノマーとを用い、分散媒の除去と同時にモノマーの重合を行って層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散された強化熱可塑性樹脂組成物とする。

【0024】この際、層状珪酸塩の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部を形成するモノマー量に対して0.01～100重量部とすることが好ましく、0.1～20重量部とすることがより好ましい。この配合量が0.01重量部未満では、機械的強度や耐熱性、寸法安定性等に優れた樹脂組成物が得られない。一方、この配合量が100重量部を超えると、成形体としたときの剛性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0025】また、モノマーの重合時には、25℃の水中でpKaが0～5又は負の酸を配合してもよい。この酸の役割は明確ではないが、熱可塑性樹脂の一部を陽イオン化し、負に帯電した層状珪酸塩との相互作用が大きくなる。

なり、樹脂組成物の剛性や耐熱性が向上するものと思われる。

【0026】このような酸としては、無機酸でも有機酸であってもよく、例えば、安息香酸、セバシン酸、ギ酸、酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、亜硝酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、過塩素酸、フルオロスルホン酸、ペンタフルオロアンチモン(1:1)〔アルドリッチ社製「マジックアシッド」(商品名)〕、フルオロアンチモン酸、メチルエーテル塩酸塩のようなオキソニウム塩、2,4,6-トリニトロアニリン塩酸塩のようなアンモニウム塩、ジメチルスルフィドのようなスルホニウム塩等が挙げられる。

【0027】酸の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部を形成するモノマー量に対して、0.001〜10重量部が好ましい。この配合量が0.001重量部未満では、酸の効果は十分ではない。一方、この配合量が10重量部を超えると、高重合度の熱可塑性樹脂が得られにくい傾向がある。

【0028】本発明における熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート等を挙げることができ、中でも、ポリアミド、ポリエステルが特に好ましい。

【0029】これらの熱可塑性樹脂は、従来公知のモノマーを用いて製造されるが、かかる樹脂の相対粘度は、樹脂としての性能を発現でき、かつ成形可能であれば特に制限はない。

【0030】本発明の強化熱可塑性樹脂組成物には、その特性を大きく損わない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、強化剤等を添加してもよい。

【0031】熱安定剤や酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダートアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物を使用することができる。

【0032】強化剤としては、例えばクレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ワイスカー、セラミックワイスカー、チタン酸カリウムワイスカー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。

【0033】これらの添加剤は、重合時あるいは得られた樹脂組成物の溶融混練又は溶融成形時に加えられる。

【0034】また、本発明の強化熱可塑性樹脂組成物は、他の重合体と混合して用いてもよい。このような重合体としては、例えばポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン/プロピレン

共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレン等のエラストマー及びこれらの無水マレイン酸等による酸変性物、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン等がある。

【0035】本発明の強化熱可塑性樹脂組成物は、通常の成形加工方法で目的の成形体とすることができる。例えば射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形等の熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により、成形体とする方法が採用できる。本発明の強化熱可塑性樹脂組成物は、機械的強度、耐熱性及び寸法安定性が熱可塑性樹脂単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。この樹脂組成物は、その優れた性能により、電気・電子機器分野におけるスイッチやコネクタ等の機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクター等の光学部品等、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナー等として使用される。

【0036】

【作用】本発明の強化熱可塑性樹脂組成物を作る際の分散剤の役割は明らかでないが、次のように説明することができる。一般に、層状珪酸塩層は表面に負の電荷、端部に正の電荷を有している。それゆえ、分散媒中ではしばしば三次元のゲル構造を形成する。しかし、分散媒中で陰イオンを生成する分散剤を添加すると、分散剤が層状珪酸塩層の端部の正電荷を中和したり、陰イオン化したりして、三次元のゲル構造の形成を妨げることができる。その結果、層状珪酸塩が均一に分散された懸濁液を得ることができる。次いで、この懸濁液と熱可塑性樹脂を形成するモノマーとを混合し、分散媒の除去と同時にモノマーの重合を行うと、層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散され、かつ層状珪酸塩の凝集構造が全く存在することがない強化熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0037】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例並びに比較例で用いた原料及び性能試験の測定法は次の通りである。

1. 原料

(1) 膨潤性フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が4 μ mとなるように粉砕したタルクに対し、平均粒径が同じく4 μ mの珪フッ化ナトリウムを全量の15重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉にて850℃で1時間反応させ

ることにより合成した。この粉末について、広角X線回折測定を行った結果、原料タルクのc軸方向の厚み9.2Åに対するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12~16Åに対応するピークが認められた。

【0038】2 測定法

(a) 相対粘度

温度25℃、濃度1g/dlの条件で測定した。なお、測定溶媒としては、強化ナイロン6樹脂組成物については96%濃硫酸、強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物についてはフェノール/四塩化エタン(1/1、重量比)を用いた。

(b) 層状珪酸塩の分散性

強化熱可塑性樹脂組成物のペレットを用い、広角X線回折装置(リガク社製、RAD-rB型)により測定した。

(c) 引張り強度、引張り弾性率及び破断伸度

ASTM D-638に基づいて測定した。

(d) 曲げ強度及び曲げ弾性率

ASTM D-790に基づいて測定した。

(e) アイゾット衝撃強度

ASTM D-256に基づいて、厚み3.2mmの試験片に所定の深みのノッチをつけて測定した。

(f) 熱変形温度

ASTM D-648に基づいて、荷重18.6kg/cm²で測定した。

(g) 凝集性

透過型電子顕微鏡(日本電子社製、JEM-200CX)を用い、成形試験片の電子顕微鏡写真(TEM写真)を観察することにより凝集性の指標とした。

○: 0.1μm以上の粒径の層状珪酸塩が全くみられず凝集構造がないもの

×: 0.1μm以上の粒径の層状珪酸塩が一部みられ凝集構造があるもの

【0039】実施例1

膨潤性フッ素雲母系鉱物 200gと水3リットルとの混合物を、ホモキサーにより7000rpmで2時間攪拌した。この混合液にトリポリリン酸ナトリウム20gを配合し、さらに2時間攪拌して、膨潤性フッ素雲母系鉱物が水分散媒中に均一に分散された懸濁液を得た。次に、この懸

濁液とε-カプロラクタム10kgとを内容量30リットルの反応缶に入れ、攪拌しながら260℃に加熱し、15kg/cm²の圧力まで昇圧した。その後、常圧まで放圧し、260℃で2時間重合を行った。重合の終了した時点で、反応生成物をストランド状に払い出し、冷却、固化後、切断して強化ナイロン6樹脂組成物からなるペレットとした。得られたペレットを95℃の熱水で処理して精練し、乾燥した。このペレットを射出成形機に供給し、シリンダー温度260℃、金型温度70℃で射出成形して試験片を成形した。得られた試験片について、各種の性能試験を行った。

【0040】実施例2

内容量30リットルの反応缶に、実施例1で用いた懸濁液、ε-カプロラクタム10kg及びリン酸20gを入れた他は、実施例1と同様にして強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを用い、実施例1と同様にして試験片を成形し、各種の性能試験を行った。

【0041】実施例3~5

表1に示したように配合量を変えた他は、実施例1と同様にして強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを得た。これらのペレットを用い、実施例1と同様にして試験片を成形し、各種の性能試験を行った。

【0042】比較例1

トリポリリン酸ナトリウムを配合しない他は、実施例1と同様にして強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを用い、実施例1と同様にして試験片を成形し、各種の性能試験を行った。

【0043】実施例1~5及び比較例1におけるペレットについて、広角X線回折測定を行った結果、いずれにおいても層状珪酸塩の厚み方向のピークは完全に消失しており、ナイロン6樹脂マトリックス中に層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散されていることがわかった。

【0044】なお、実施例1~5及び比較例1における結果を表1にまとめて示した。

【0045】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ポリマー樹脂の種類 ε-カプロラクタム の配合量(kg)	ナイロン6 10	ナイロン6 10	ナイロン6 10	ナイロン6 10	ナイロン6 10	ナイロン6 10
層状珪酸塩の種類 配合量 (g)	フッ素雲母 200	フッ素雲母 200	フッ素雲母 400	フッ素雲母 200	フッ素雲母 200	フッ素雲母 200
分散媒 (水) の量 (リットル)	3	3	3	1	1	3
分散剤の種類 配合量 (g)	トリポリリン酸 ナトリウム 20	トリポリリン酸 ナトリウム 20	ジニスリン酸 ナトリウム 20	フッ素酸 ナトリウム 20	フッ素酸 ナトリウム 15	—
酸の種類 配合量 (g)	—	リン酸 20	—	—	—	—
相対粘度	2.55	2.53	2.56	2.55	2.57	2.56
引張強度 (MPa)	88	90	92	87	88	83
引張弾性率 (MPa)	3500	3700	3800	3500	3600	3300
引張破断伸度 (%)	50	40	10	55	50	40
曲げ強度 (MPa)	158	160	164	156	157	154
曲げ弾性率 (MPa)	4800	5000	5200	4700	4700	4600
70℃衝撃強度 (J/m)	60	62	60	63	65	45
熱変形温度 (℃)	138	140	154	136	135	133
凝集性	○	○	○	○	○	×

【0046】実施例6

攪拌装置、分留器、原料仕込口及び生成物取り出し口を備えたエステル化反応槽と重縮合槽との2槽からなる重合装置を用い、強化ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂組成物を次のような方法で得た。すなわち、膨潤性フッ素雲母系鉱物 100g とエチレングリコール (EG) 1.99kg (32モル) と水 100g との混合物を、ホモミキサーにより 7000rpm で2時間攪拌した。この混合液にトリポリリン酸ナトリウム10gを配合し、さらに2時間攪拌して、膨潤性フッ素雲母系鉱物がEG/水分散媒中に均一に分散された懸濁液を得た。次に、この懸濁液とテレフタル酸3.32kg (20モル) とをエステル化反応槽に入れ、255℃で2時間反応を行って、ビスヒドロキシエチルテレフタレートを生成分とするオリゴマーを得た。次いで、このオリゴマーを重縮合槽に移送し、テレフタル酸成分1モルに対して 2×10^{-4} モルとなる量の三酸化アンチモンを添加した後、重縮合槽内を徐々に減圧にして最終的に圧力0.7hPa、温度 275℃で4時間重縮合を行った。重縮合の終了した時点で、反応生成物をストラン

ド状に払い出し、冷却、固化後、切断して強化PET樹脂組成物からなるペレットとした。このペレットを射出成形機に供給し、シリンダー温度 270℃、金型温度60℃で射出成形して試験片を成形した。得られた試験片について、各種の性能試験を行った。

【0047】実施例7～10

表2に示したように配合量を変えた他は、実施例6と同様にして強化PET樹脂組成物のペレットを得た。これらのペレットを用い、実施例6と同様にして試験片を成形し、各種の性能試験を行った。

【0048】比較例2

トリポリリン酸ナトリウムを配合しない他は、実施例1と同様にして強化PET樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを用い、実施例6と同様にして試験片を成形し、各種の性能試験を行った。

【0049】実施例6～10及び比較例2における結果を表2にまとめて示した。

【0050】

【表2】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例2
ポリエステル樹脂の種類	PET	PET	PET	PET	PET	PET
EG の配合量 (kg)	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
フタル酸 の配合量 (kg)	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32
層状珪酸塩の種類	フッ素雲母	フッ素雲母	フッ素雲母	フッ素雲母	フッ素雲母	フッ素雲母
配合量 (g)	100	200	100	100	100	100
分散媒 (EG) の量 (リットル)	3	3	3	3	3	3
分散剤の種類	トリリン酸 ナトリウム	トリリン酸 ナトリウム	トリリン酸 ナトリウム	リグニンスルホン 酸ナトリウム	タンニン酸ナ トリウム	—
配合量 (g)	10	20	10	10	10	—
酸の種類	—	リン酸	—	—	—	—
配合量 (g)	—	20	—	—	—	—
相対粘度	1.68	1.65	1.66	1.67	1.66	1.67
引張強度 (MPa)	80	85	82	82	83	76
引張弾性率 (MPa)	2800	3200	2900	2800	2800	2500
引張破断伸度 (%)	50	30	45	42	45	46
曲げ強度 (MPa)	90	95	91	92	89	87
曲げ弾性率 (MPa)	3600	4100	3700	3800	3700	3100
アイゾット衝撃強度 (J/m)	62	60	65	62	66	50
熱変形温度 (℃)	115	138	120	122	123	105
凝集性	○	○	○	○	○	×

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散され、かつ層状珪酸塩の凝集構造が全く

存在することがない強化熱可塑性樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 康治
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 吉田 泉
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内